PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number:

2001-332298

(43)Date of publication of application: 30.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40 H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number: 2000-147898

(71)Applicant: SONY CORP

(22)Date of filing:

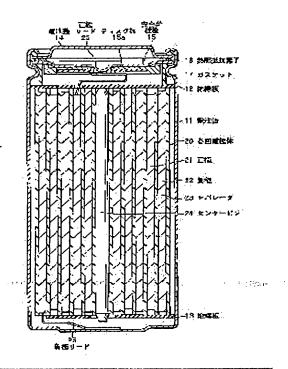
19.05.2000

(72)Inventor: AKASHI HIROYUKI

(54) ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte superior in its oxidation resistance and reduction resistance, and to provide a secondary battery using it. SOLUTION: A positive pole 21 and negative pole 22 of a belt shape are provided with a wound electrode 20, wound via a separator 23 to be placed inside a battery can 11. The electrolyte is impregnated into the separator 23. This contains not only an electrolytic solution, where a lithium salts are dissolved in the solvent but also 1,3dioxolane of which the concentration is 6.3 weight % or lower. This contributes to restraining the chemical denaturing reaction of the electrolyte and to preventing the capacities of the positive pole 21 and negative pole 22 from deterioration, even if the positive pole 21 and the negative pole 22 become of a high potential and low potential respectively at the time of charge. As a result, the battery is in a position, so that a large capacity and high energy density can be aimed at.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-332298 (P2001-332298A)

(43)公開日 平成13年11月30日(2001.11.30)

(51) Int.Cl.7	CL'			テーマコード(参考)		
H01M 1	0/40		H01M	10/40	Α	5H029
•	4/02			4/02	С	5 H O 5 O
				•	Ď	
•	4/58			4/58		
				•		

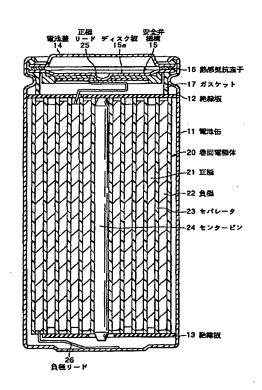
8	4/58					
	審査請求	未請求	請求項の数8	OL	(全 9	頁)
特願2000-147898(P2000-147898)	(71)出願人					
(22)出顧日 平成12年5月19日(2000.5.19)		東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 (72)発明者 明石 寛之 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニー株式会社内 (74)代理人 100098785 弁理士 藤島 洋一郎 Fターム(参考) 5H029 AJ07 AK03 AL07 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ01 DJ09 HJ01 5H050 AA07 AA08 AA13 BA17 CA08				
		審査請求 特願2000-147898(P2000-147898) (71)出願人 平成12年5月19日(2000.5.19) (72)発明者	審査請求 未請求 特願2000-147898(P2000-147898) (71)出願人 0000021 ソニー核 東京都品 (72)発明者 明石 寛 東京都品 一株式会 (74)代理人 10009878 弁理士 Fターム(参考) 5H02	審査請求 未請求 請求項の数 8 特願2000-147898(P2000-147898) (71)出願人 000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川 6 7 (72)発明者 明石 寛之 東京都品川区北品川 6 7 一株式会社内 (74)代理人 100098785 弁理士 藤島 洋一郎 Fターム(参考) 5H029 AJ07 AK03 A AM05 AM07 B DJ09 HJ01	審査請求 未請求 請求項の数8 OL 特願2000-147898(P2000-147898) (71)出願人 000002185 ソニー株式会社 平成12年5月19日(2000.5.19) 東京都品川区北品川6丁目7名 (72)発明者 明石 寛之 東京都品川区北品川6丁目7名 - 株式会社内 (74)代理人 100098785	審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 9 特顧2000-147898(P2000-147898) (71)出願人 000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 (72)発明者 明石 寛之 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 一株式会社内 (74)代理人 100098785 弁理士 藤島 洋一郎 Fターム(参考) 5H029 AJ07 AK03 AL07 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ01 DJ09 HJ01 5H050 AA07 AA08 AA13 BA17 CA08

(54) 【発明の名称】 電解質および二次電池

(57) 【要約】

【課題】 耐酸化性および耐還元性に優れた電解質およびそれを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を電池缶11の内部に備える。セパレータ23には電解質が含浸されている。電解質は、溶媒にリチウム塩が溶解された電解液を含むと共に、この電解液において1、3ージオキソランを6.3質量%以下の濃度範囲で含んでいる。これにより、充電時において正極21が高電位となり、負極22が低電位となっても、電解質の化学的変性反応を抑制することができ、正極21および負極22の容量の劣化を防止することができる。よって、電池の高容量化および高エネルギー密度化を図ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質塩と、1,3-ジオキソランとを 含むことを特徴とする電解質。

【請求項2】 溶媒に電解質塩が溶解された電解液を含 むと共に、この電解液において1,3-ジオキソランを 6. 3質量%以下の濃度範囲で含むことを特徴とする請 求項1記載の電解質。

【請求項3】 正極および負極と共に、電解質塩を含む 電解質を備えた二次電池であって、

前記電解質は、1,3-ジオキソランを含むことを特徴 10 とする二次電池。

【請求項4】 前記電解質は、溶媒に電解質塩が溶解さ れた電解液を含むと共に、この電解液において1,3-ジオキソランを6. 3質量%以下の濃度範囲で含むこと を特徴とする請求項3記載の二次電池。

【請求項5】 前記電解質は、炭酸エステルを含む溶媒 に電解質塩としてリチウム塩が溶解された電解液を含む ことを特徴とする請求項3記載の二次電池。

【請求項6】 前記正極は、リチウム複合酸化物を含む ことを特徴とする請求項3記載の二次電池。

【請求項7】 前記負極は、炭素材料、金属カルコゲン 化物、ケイ素、ケイ素化合物、リチウム金属およびリチ ウム合金のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とす る請求項3記載の二次電池。

【請求項8】 前記負極は、炭素材料として易黒鉛化性 炭素および難黒鉛化性炭素のうちの少なくとも1種を含 むことを特徴とする請求項7記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質塩を含む電 30 解質およびそれを用いた二次電池に関する。

[0002]

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩によ り、電子機器の小型・軽量化が次々と実現されている。 それに伴い、ポータブル用電源としての電池に対しても ますます小型・軽量かつ高エネルギー密度化への要求が 高まっている。そこで、最近では、この要求に応えるも のとして、リチウムイオン(Li^{*})を電極反応種とし て利用し、非水系の電解液を用いた二次電池が注目され ている。このような二次電池としては、例えば、正極に 40 リチウム含有複合化合物を用い、負極にリチウムイオン を吸蔵・離脱可能な酸化物あるいは炭素等の層状化合物 を用いたリチウムイオン二次電池、または負極にリチウ ム(Li)金属あるいはその合金を用いたリチウム金属 二次電池が知られている。これらの二次電池は、ニッケ ル・カドミウム電池や鉛電池のような従来の水系電解液 を用いた二次電池よりも高いエネルギー密度を得ること ができるので、電池の小型・軽量化を実現しやすいとい う特徴を有している。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら 非水系の二次電池は作動電圧が水系二次電池よりも高い ので、それに用いる電解液には高度な耐酸化性と耐還元 性が要求されるという問題があった。例えば、正極にL i CoO2 に代表されるようなリチウム含有複合酸化物 を用い、負極に炭素材料を用いたリチウムイオン二次電 池では、満充電状態において正極の電位が4.25V (Li/Li 電位) にも達し、負極の電位が数mVか ら数十mV(Li/Li^{*} 電位)付近まで推移する。す なわち、これらの二次電池では、充電時に正極近傍の電 解液が非常に酸化されやすく、負極近傍の電解液が非常 に還元されやすい状態となる。よって、電解液の化学的 変性反応が起こりやすく、この反応が電池の電気化学的 特性、特に容量特性を劣化させる原因の一つとなってい

【0004】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたも ので、その目的は、耐酸化性および耐還元性に優れた電 解質およびそれを用いた二次電池を提供することにあ る。

20 [0005]

た。

【課題を解決するための手段】本発明による電解質は、 電解質塩と、1、3-ジオキソランとを含むものであ

【0006】本発明による二次電池は、正極および負極 と共に、電解質塩を含む電解質を備えた二次電池であっ て、電解質が1、3ージオキソランを含むようにしたも のである。

【0007】本発明による電解質では、1,3-ジオキ ソランを含んでいるので、酸化雰囲気および還元雰囲気 中において化学的変性反応が生じにくい。

【0008】本発明による二次電池では、充電状態にお いて正極が高電位、負極が低電位になり、これら電極近 傍で電極と電解質との化学的変性反応を生じやすい状態 となる。ここでは、本発明の電解質を備えているので、 電極近傍における化学的変性反応が抑制され、これによ る容量の劣化が防止される。

[0009]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい て、図面を参照して詳細に説明する。

【0010】本発明の一実施の形態に係る電解質は、電 解質塩としてのリチウム塩と、1,3-ジオキソランと を含んで構成されている。より具体的には、例えば、溶 媒にリチウム塩が溶解された電解液を含むと共に、この 電解液において1、3-ジオキソランを所定の濃度範囲 で含んでいる。この電解質では、1,3-ジオキソラン を含有することにより、酸化雰囲気あるいは還元雰囲気 中においても、不可逆反応などの化学的変性反応が抑制 されるようになっている。電解液における1,3-ジオ キソランの濃度は、6.3質量%以下であることが好ま

50 しい。これよりも濃度が高いと、電解質のイオン伝導性

が劣化してしまうからである。また、電解液における 1,3-ジオキソランの濃度は、0.001質量%以上 とすることがより好ましい。濃度が低すぎると、電解質 の化学的変性反応を十分に抑制することができないから である。

【0011】溶媒には、高誘電率、高粘度の高粘度溶媒 と、低誘電率、低粘度の低粘度溶媒とがあり、これらの うちの1種または2種以上が混合して用いられている。 高粘度溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート ト (propylene carbonate ; PC) , ブチレンカーボネ ート (butylene carbonate; BC) あるいはビニレンカ ーボネート (vinylene carbonate; VC) などの炭酸エ ステルが挙げられ、その他にもスルホラン酸、ブチロラ クトン酸またはバレロラクトン酸が挙げられる。低粘度 溶媒としては、ジエチルカーボネートあるいはジメチル カーボネートなどの対称構造を有する鎖状炭酸エステ ル、メチルエチルカーボネートあるいはメチルプロピル カーボネートなどの非対称構造を有する鎖状炭酸エステ ル、プロピオン酸メチルあるいはプロピオン酸エチルな どのカルボン酸エステル、またはリン酸トリメチルある いはリン酸トリエチルなどのリン酸エステルなどが挙げ

【0012】中でも、溶媒としては、高粘度溶媒を主溶媒とし、低粘度溶媒を副溶媒として添加したものが好ましい。このように混合することによりイオン伝導性を高めることができるからである。また、溶媒には炭酸エステルを用いることが好ましい。電気化学的に安定であると共に、イオン伝導度を高くすることができるからである。

【0013】なお、溶媒には、主溶媒および副溶媒の作 用を補助したり、あるいは新たな作用を付加するための 補助溶媒を更に添加したものを用いるようにしてもよ い。補助溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネー ト、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ト リフルオロプロピレンカーボネート、1,2-ジメトキ シエタン、1,2-ジエトキシメタン、γ-ブチロラク トン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2ーメチ ルテトラヒドロフラン、4ーメチルー1, 3ージオキソ ラン、スルホラン、メチルスルホラン、2,4-ジフル オロアニソール、2,6-ジフルオロアニソールなどが 挙げられる。これらのうち、プロピレンカーボネート、 ブチレンカーボネートあるいはビニレンカーボネートな どの炭酸エステルが好ましい。補助溶媒の添加量は、電 解質全体の40容量%以下となるようにされることが好 ましく、20容量%以下とされればより好ましい。

【0014】リチウム塩としては、LiPF。, LiC lO1, LiAsF。, LiBF1, LiB(C 6 Hs)4, CH3 SO3 Li, CF3 SO3 Li, L iN(CF3 SO2)2, LiC(CF3 SO2)3, LiCl あるいはLiBr が適当であり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。なお、2種以上を混合して用いる場合には、LiP F。を主成分とすることが好ましい。

【0015】このような構成を有する電解質は、例えば、溶媒にリチウム塩を溶解させたのち、1,3-ジオキソランを添加することにより製造することができる。 【0016】この電解質は、例えば、次のようにして二次電池に用いられる。

【0017】図1は、本実施の形態に係る電解質を用いた二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えば、ニッケルの鍍金がされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一対の絶縁板12,13がそれぞれ配置されている。

【0018】電池缶11の開放端部には、電池蓋14 と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficie nt; PTC素子) 16とが、ガスケット17を介してか しめられることにより取り付けられており、電池缶11 の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池 缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構 15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的 に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱な どにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク 板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電 気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子1 6は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限 し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例 えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構 成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料に より構成されており、表面にはアスファルトが塗布され ている。

【0019】巻回電極体20は、例えばセンターピン24を中心にして巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(A1)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

【0020】正極21は、例えば、正極合剤層と正極集 電体層とにより構成されており、正極集電体層の両面あ るいは片面に正極合剤層が設けられた構造を有してい る。正極集電体層は、例えば、アルミニウム箔、ニッケ ル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成され :

ている。正極合剤層は、例えば、正極材料と、カーボン ブラックあるいはグラファイトなどの導電剤と、ポリフ ッ化ビニリデンなどの結着剤とを含有して構成されてい る。

【0021】正極材料としては、例えば、金属酸化物,金属硫化物あるいは特定の高分子材料などが好ましく、電池の使用目的に応じてそれらのいずれか1種または2種以上が選択される。中でも、Li、MO2で表されるリチウム複合酸化物は、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。この組成式において、Mは遷移 10金属およびアルミニウムのうちの少なくとも1種を表している。遷移金属としては、コバルト(Co),ニッケル(Ni),マンガン(Mn),鉄,バナジウム(V),およびチタン(Ti)のうちの少なくとも1種が好ましい。なお、xの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、0.05 \le x \le 1.12である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、LiNi,

【0022】この正極21は、充放電容量を大きくする 20 という見地からいうと、定常状態(例えば5回程度充放電を繰り返した後)において、負極材料1gあたり28 0mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが好ましい。また、350mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含めばより好ましい。但し、このリチウムは必ずしも正極21から全て供給される必要はなく、電池内全体において存在するようにしてもよい。例えば、負極22にリチウム金属などを貼り合わせることで電池内のリチウムを補充することも可能である。なお、電池内のリチウム量は、電池の放電容量を測定すること 30 により定量される。

Co₁, O₂ (但し、0≤y≤1) あるいはLiMn₂

O. などが挙げられる。

【0023】負極22は、例えば、負極合剤層と負極集電体層とにより構成されており、負極集電体層の両面あるいは片面に負極合剤層が設けられた構造を有している。負極集電体層は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層は、負極材料として、例えば、リチウムを析出あるいは溶解することが可能な材料を含んでいる。なお、負極材料には、リチウムを析出あるいは溶解することが可能な材料とリチウムを吸蔵および離脱することが可能な材料とリチウムを吸蔵および離脱することが可能な材料とが複合化されたものを用いることも可能である。

【0024】リチウムを析出あるいは溶解することが可能な材料としては、例えば、リチウム金属あるいはリチウム合金が挙げられる。リチウム合金には、例えば、アルミニウム、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、ケイ素(Si)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、コバルト(Co)、チタン(Ti)およびカドミウム(Cd)のうちの1種または2種以上とリチウ 50

ムとの合金がある。これらリチウム金属あるいはリチウム合金は、高いエネルギー密度が得られると共に、自己 放電を少なくすることができるので好ましい。

【0025】リチウムを吸蔵・離脱可能な材料としては、例えば、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素あるいは 黒鉛などの炭素材料が挙げられる。このような炭素材料 は、優れた充放電サイクル特性を得ることができるので 好ましい。中でも、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭 素は、安価に、容易に入手することができるので好ましい。

【0026】炭素材料のうち易黒鉛化性炭素は、真密度が2.10g/cm²以上であるものが好ましく、2.18g/cm²以上であればより好ましい。なお、このような真密度を得るには、(002)面のC軸結晶子厚みが14.0nm以上であることが必要である。また、(002)面の面間隔が0.340nm未満であることが好ましく、0.335nm以上0.337以下の範囲内であればより好ましい。

【0027】このような物性を有する易黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉砕・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素(N:)などの不活性ガス気流中において300~700℃で炭化し、1~100℃/minの速度で900~1500℃まで昇温してこの温度を0~30時間程度保持し仮焼すると共に、2000℃以上、好ましくは2500℃以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持することにより行う。

【0028】その際、出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留(真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留)、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラートまたは3、5ージメチルフェノール樹脂などがある。これらの石炭あるいはピッチを用いる場合、炭化の途中最高400℃程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約500℃以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる(液相炭素化過程)。

【0029】有機材料としては、また、ナフタレン,フェナントレン,アントラセン,トリフェニレン,ピレン,ペリレン,ペンタフェン,ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体(例えば、上述した化合物のカルボン酸,カルボン酸無水物,カルボン酸イミド)、またはそれらの混合物を用いることができる。更に、アセナフチレン,インドール,イソインドール,キノリン,イソキノリン,キノキサリン,フタラジ

ン, カルバソール, アクリジン, フェナジン, フェナン トリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、 またはそれらの混合物を用いることもできる。

【0030】また、難黒鉛化性炭素は、(002)面の 面間隔が0.37 n m以上、真密度が1.70 g/c m 未満であると共に、空気中での示差熱分析(differen tialthermal analysis ; DTA) において700℃以 上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

【0031】このような物性を有する難黒鉛化性炭素 は、例えば、有機材料を1000℃程度で熱処理し、粉 砕・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、 必要に応じて300~700℃で炭化した(固相炭素化 過程) のち、毎分1~100℃の速度で900~130 0℃まで昇温してこの温度を0~30時間程度保持する ことにより行う。

【0032】なお、有機材料としては、例えば、フルフ リルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合 体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であ るフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール 樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミ ド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ アセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹 脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹 類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイ オセルロース類などを用いることもできる。更に、水素 原子(H)と炭素原子(C)との原子数比H/Cが例え ば0.6~0.8である石油ピッチに酸素を含む官能基 を導入(いわゆる酸素架橋)させた化合物を用いること もできる。この化合物における酸素の含有率は炭素材料 の結晶構造に影響を与え、3%以上であることが好まし く、5%以上であればより好ましい。難黒鉛化性炭素の 物性を高めることができ、負極の容量を向上させること ができるからである。ちなみに、石油ピッチには、例え ば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油など を高温で熱分解することにより得られるタール類、およ びアスファルトなどを蒸留(真空蒸留、常圧蒸留あるい はスチーム蒸留), 熱重縮合, 抽出あるいは化学重縮合 することにより得られるものがある。また、酸化架橋形 成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸ある いはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応さ せる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油 ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモ ニウム, 過硫酸アンモニア, 塩化第二鉄などの固体試薬 と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができ る。

【0033】リチウムを吸蔵・離脱可能な材料として は、また、金属カルコゲン化物が挙げられる。金属カル コゲン化物は、概してリチウムを吸蔵する能力が大きい ので好ましい。中でも、遷移金属を含有する酸化物が好 ましく、このような遷移金属含有酸化物としては、例え 50 いてもよい。特に、本実施の形態では、電解質に1,3

ば、酸化鉄,酸化ルテニウム,酸化モリブデン,酸化タ ングステン、酸化チタン、酸化スズあるいは酸化ケイ素 などが挙げられる。これらは、結晶でも非結晶でもよ い。なお、これらの酸化物のうち、正極21の電位がリ チウム金属電位に近くなるものを用いるとより好まし

【0034】リチウムを吸蔵・離脱可能な材料として は、更に、ケイ素またはケイ素化合物が挙げられる。ケ イ素化合物としては、SiB,、SiB,、Mg2S i, Mg2 Sn, Ni2 Si, TiSi2, MoS iz, CoSiz, NiSiz, CaSiz, CrSi 2 , Cus Si, FeSi2 , MnSi2 , NbS i2 、TaSi2 、VSi2 、WSi2 あるいはZnS i2 などが挙げられる。これらのケイ素化合物またはケ イ素は、高いエネルギー密度を得ることができるので好 ましい。

【0035】なお、リチウムを吸蔵・離脱可能な材料に は、上述したものの他に、ポリアセチレンあるいはポリ ピロールなどの高分子材料などがある。

【0036】セパレータ23は、例えば、ポリプロピレ ンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料 よりなる多孔質膜、またはセラミック性の不織布などの 無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これ ら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよ ٧١_a

【0037】このセパレータ23には本実施の形態に係 る液状の電解質(すなわち、電解液)が含浸されてい る。通常、二次電池では、充電時に正極21が高電位と なり正極21近傍の電解質が酸化されやすくなると共 に、負極22が低電位となり負極22近傍の電解質が還 元されやすくなるが、本実施の形態では電解質に1,3 – ジオキソランを含むことにより、電解質の化学的変性 反応を抑制し、正極21および負極22の容量の劣化を 防止するようになっている。この電解質における1,3 ージオキソランの濃度は、既に述べたように、6.3質 量%以下であることが好ましく、0.001質量%以上 とすることがより好ましい。ここでは、6.3質量%以 下とすることにより、電解質のイオン伝導性の低下に伴 う電池の内部抵抗の増大が防止され、容量の劣化が防止 されると共に、0.001質量%以上とすることによ り、正極21および負極22と電解質との化学的変性反 応(不可逆反応)に伴う容量の劣化が防止される。

【0038】なお、負極22が黒鉛または易黒鉛化性炭 素を含む場合には、電解質の主溶媒にエチレンカーボネ ート、あるいはエチレンカーボネートの水素原子をハロ ゲンで置換した化合物を用いることが好ましい。これら は、他の高粘度溶媒に比べて黒鉛により分解されにくい からである。但し、補助溶媒としてであれば、プロピレ ンカーボネートのように黒鉛との反応性が高いものを用

40

ージオキソランを含んでおり、溶媒の分解が抑制される ので、このように反応性が高いものであっても比較的多 く含めるようにしてもよい。

【0039】この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0040】まず、例えば、正極材料と導電剤と結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をNーメチルピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機 10などにより圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極21を作製する。

【0041】次いで、例えば、負極材料と結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をNーメチルピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極22を作製する。

【0042】続いて、正極集電体層に正極リード25を20 溶接などにより取り付けると共に、負極集電体層に負極リード26を溶接などにより取り付ける。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード26の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード27の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一対の絶縁板12,13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、本実施の形態に係る電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の別口端部に電池蓋14,安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0043】この二次電池は次のように作用する。

【0044】この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して負極22に吸蔵される。その際、正極21は高電位となり、負極22は低電位となる。また、放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して正極21に吸蔵される。ここでは、電解質に1,3-ジオキソランが含まれているので、充電時における電解質の化学的変性反応が抑制される。

【0045】このように本実施の形態に係る電解質によれば、1、3-ジオキソランを含むようにしたので、酸化雰囲気および還元雰囲気中における化学的変性反応の発生を効果的に防止することができ、耐酸化性および耐還元性を向上させることができる。よって、この電解質を用いて二次電池を構成すれば、充電時において正極2 50

1が高電位となり、負極22が低電位となっても、電解質の化学的変性反応を抑制することができ、正極21および負極22の容量の劣化を防止することができる。よって、電池の高容量化および高エネルギー密度化を図ることができる。

[0046]

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について、図 1を参照して詳細に説明する。

【0047】(実施例1~9)まず、炭酸リチウム(Li2CO。)0.5 molに対して炭酸コバルト(CoCO。)1 molの割合でこれらを混合し、空気中において900℃で5時間焼成した。得られた焼成物についてX線回折測定により構造解析を行ったところ、JCPDSファイルに登録されているLiCoO。の回折ピークとよく一致しており、得られた焼成物はLiCoO。であることが確認された。次いで、LiCoO。を粉砕した。なお、粉砕したLiCoO。粉末についてレーザ回折法により平均粒径を測定したところ、累積50%粒径が15 μ mであった。

【0048】続いて、このLiCoO。粉末を正極材料とし、LiCoO。粉末95質量部に対して炭酸リチウム粉末5質量部の割合で混合した混合物を91重量部、導電剤として鱗片状黒鉛を6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部の割合でそれぞれ混合して正極合剤を調製した。そののち、この正極合剤を溶剤であるN-メチルピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚さ20μmの帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体層の両面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極21を作製した。正極21を作製したのち、正極集電体層の一端側にアルミニウム製の正極リード25を取り付けた。

【0049】また、鱗片状黒鉛を負極材料として90重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部の割合で混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を溶剤であるNーメチルピロリドンに分散して負極合剤スラリーとした。次いで、このスラリーを厚さ10μmの帯状銅箔よりなる負極集電体層の両面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極22を作製した。そののち、負極集電体層の一端側に銅製の負極リード26を取り付けた。

【0050】正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、厚さ25 μ mの微多孔性ポリエチレン延伸フィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22,セパレータ23,正極21,セパレータ23の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、外径14 μ mの巻回電極体20を作製した。

【0051】巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一対の絶縁板12,13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、巻回電極体20をニッケル鍍

金した鉄製の電池缶11の内部に収納した。そののち、 電池缶11の内部に電解液を注入した。

11

【0052】電解液には、エチレンカーボネートとジメ チルカーボネートとを等容量混合した溶媒に電解質塩と してLiPF。を1.0mol/dm3の割合で溶解さ せたのち、これに1、3-ジオキソランを添加したもの* *を用いた。その際、実施例1~9で1,3-ジオキソラ ンの添加量をそれぞれ変化させ、電解液における1,3 -ジオキソランの濃度を表1に示したように調整した。 [0053]

【表1】

	1,3-シオキンラン 添加濃度 (質量%)	2サイクル目の 放電容量 (mAh)	10 サイクル目の 放電容量 (mAh)
実施例1	0.5	873	855
実施例2	1.0	879	860
実施例3	2.3	878	859
実施例4	3.5	876	858
実施例5	4.3	875	856
実施例6	5.2	872	851
実施例7	6.3	. 870	848
実施例8	6.4	857	836
実施例9	6.5	855	835
比較例1	添加せず	854	834

【0054】電池缶11の内部に電解液を注入したの ち、表面にアスファルトを塗布したガスケット17を介 して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、図 1に示した円筒型の二次電池を得た。電池の大きさは、 直径14mm、高さ65mmとした。

【0055】なお、実施例1~9に対する比較例1とし 30 ロフランの濃度を表2に示したように調整した。 て、電解液に1、3-ジオキソランを添加しなかったこ とを除き、他は実施例1~9と同様にして二次電池を作 製した。また、実施例1~9に対する比較例2~6とし※

※ て、1、3 - ジオキソランに代えて電解液に2 - メチル テトラヒドロフランを添加したことを除き、他は実施例 1~9と同様にして二次電池を作製した。その際、比較 例2~6で2-メチルテトラヒドロフランの添加量をそ れぞれ変化させ、電解液における2-メチルテトラヒド

[0056]

【表2】

	2-メチルテトラ ヒドロフラン 添加濃度 (質量%)	2 サイクル目の 放電容量 (mAh)	10サイクル目の 放電容量 (mAh)
比較例2	0.5	841	826
比較例3	1.0	832	815
比較例4	2.3	833	816
比較例 5	3.5	827	807
比較例6	4.3	814	788

【0057】このようにして得られた実施例および比較 例の二次電池について、充放電を10サイクル行い、2 サイクル目および10サイクル目の放電容量をそれぞれ 求めた。その際、充電は、400mAの定電流で電池電 圧が4.2 Vに達するまで行うと共に、そののち4.2 Vの定電圧で充電時間の総計が4時間に達するまで行っ 50 ずれの放電容量よりもそれぞれ大きかった。また、10

た。一方、放電は、400mAの定電流で電池電圧が 2. 75 Vに達するまで行った。得られた結果を表1ま たは表2に示す。

【0058】表1および表2から分かるように、実施例 1~9の2サイクル目の放電容量は、比較例1~6のい

サイクル目についても、実施例1~9の放電容量の方が 比較例1~6よりもそれぞれ大きかった。すなわち、電 解液に1、3-ジオキソランを含ませるようにすれば、 放電容量を向上させることができると共に、充放電サイ クルを繰り返しても同様の効果が得られることが分かっ た。特に、実施例1~7の放電容量は、2サイクル目お よび10サイクル目のいずれにおいても実施例8、9よ りも大きく、1、3-ジオキソランを6.3質量%以下 の濃度範囲で含めばより大きな放電容量を得られること が分かった。なお、比較例2~6では、このような容量 10 の改善が見られないことから、この効果は1、3-ジオ キソランの化学構造に由来するものであると考えられ

13

【0059】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液を用いた二次電池について説明したが、電解液に代えて、リチウム塩を含有する電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝20導性を有する高分子化合物にリチウム塩を分散させた固体状の電解質あるいは固体状の無機伝導体にリチウム塩を保持させた電解質などの他の電解質を用いるようにしてもよい。

【0060】また、上記実施の形態では、有機材料を熱処理した後に粉砕して易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素を得る場合について説明したが、粉砕は炭化工程あるいは昇温工程の前または後に行うようにしてもよい。

【0061】更に、上記実施の形態では、易黒鉛化性炭 素の生成方法として、有機材料を必要に応じて炭化して 30 仮焼したのち、熱処理を行う方法について具体例を挙げ て説明したが、出発原料を成型したのち熱処理を行って 得られる黒鉛化成型体を粉砕・分級することによって生 成することもできる。黒鉛化成型体は、具体的には、フ ィラーとなるコークスと成型剤または焼結剤となるバイ ンダーピッチとを混合して成型したのち、得られた成型 体を1000℃以下の低温で熱処理し、溶融させたバイ ンダーピッチを成型体に含浸させるというピッチ含浸/ 熱処理工程を数回繰り返して、更に高温で熱処理するこ とにより生成することができる。このようにして生成さ 40 れる黒鉛化成型体の粉末は、嵩密度および破壊強度が高 くなっており、電池性能を良好なものとすることができ る。また、フィラーとバインダーピッチとを出発原料と しているので、多結晶体として黒鉛化すると共に、原料 に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生 し、このガスの流路に微少の空孔が形成される。空孔が 形成されると、負極の反応、すなわちリチウムの挿入お よび離脱が進行しやすくなり、その点においても電池性 能を良好なものとすることができる。更に、空孔が形成

されていると、工業的に処理効率が高いという利点も有する。ちなみに、フィラーとして成型性または焼結性を有するものを用いる場合には、バインダーピッチを用いる必要はない。

【0062】また、上記実施の形態では、炭素材料として、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素あるいは黒鉛を例に挙げたが、リン、酸素および炭素を主成分とする化合物(特開平3-137010号公報参照)も難黒鉛化性炭素材料と同様の物理パラメータを示し、負極材料として好ましい。

【0063】更に、上記実施の形態および実施例では、 巻回構造を有する円筒型の二次電池について一例を具体 的に挙げて説明したが、本発明は他の構成を有する円筒 型の二次電池についても適用することができる。また、 円筒型以外のコイン型,ボタン型,角型あるいはラミネ ートフィルムの内部に電池素子が封入された型などの他 の形状を有する二次電池についても同様に適用すること ができる。

【0064】加えて、上記実施の形態および実施例では、本発明の電解質を二次電池に用いる場合について説明したが、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。また、コンデンサ、キャパシタあるいはエレクトロクロミック素子などの他の電気デバイスに用いることもできる。

[0065]

【発明の効果】以上説明したように請求項1または請求項2記載の電解質によれば、1,3-ジオキソランを含むようにしたので、酸化雰囲気および還元雰囲気中における化学的変性反応の発生を効果的に防止することができ、耐酸化性および耐還元性を向上させることができるという効果を奏する。

【0066】また、請求項3ないし請求項8のいずれか1項に記載の二次電池によれば、本発明の電解質を用いるようにしたので、充電時において正極が高電位となり、負極が低電位となっても、電解質の化学的変性反応を抑制することができ、正極および負極の容量の劣化を防止することができる。よって、電池の高容量化および高エネルギー密度化を図ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る電解質を用いた二 次電池の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

11…電池缶、12,13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、16…熱感抵抗素子、17…ガスケット、20…巻回電極体、21…正極、22…負極、23…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード

【図1】

